




**Use of porous fillers in polymerizable dental compositions, these compositions and their use as moulding masses**

**Patent number:** EP0172513  
**Publication date:** 1986-02-26  
**Inventor:** WALKOWIAK MICHAEL DR; NEHREN KLAUS;  
PODSZUN WOLFGANG DR; FINGER WERNER PROF  
DR  
**Applicant:** BAYER AG (DE)  
**Classification:**  
- **international:** A61K6/08; A61K6/06  
- **european:** A61K6/083D  
**Application number:** EP19850110085 19850812  
**Priority number(s):** DE19843430801 19840822

**Also published as:**

 US4707504 (A1)  
 JP61062537 (A)  
 EP0172513 (A3)  
 DE3430801 (A1)  
 EP0172513 (B1)

**Cited documents:**

 DE2145090  
 EP0048681  
 DE2853647

**Report a data error here**

Abstract not available for EP0172513

Abstract of corresponding document: **US4707504**

The use of microporous inorganic fillers in polymerizable compositions, in particular in the dental field, characterized in that the fillers have (a) an average particle size of 0.5 to 50  $\mu$ m, (b) a BET-surface area of at least 200 m<sup>2</sup>/g, (c) a pore volume of 0.7 to 5 ml/g and (d) a pore diameter of 10 to 50 nm. Fillings made therefrom are smooth and easy to polish.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

12

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 85110085.9

51 Int. Cl.<sup>4</sup>: **A 61 K 6/08**  
**A 61 K 6/06**

22 Anmeldetag: 12.08.85

30 Priorität: 22.08.84 DE 3430801

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
26.02.86 Patentblatt 86/9

84 Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: **BAYER AG**  
Konzernverwaltung RP Patentabteilung  
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: **Walkowiak, Michael, Dr.**  
Albertus-Magnus-Strasse 10  
D-5090 Leverkusen(DE)

72 Erfinder: **Nehren, Klaus**  
Charlottenburger-Strasse 32  
D-5090 Leverkusen(DE)

72 Erfinder: **Podszun, Wolfgang, Dr.**  
Wolfskaul 4  
D-5000 Koeln 80(DE)

72 Erfinder: **Finger, Werner, Prof. Dr.**  
Kurt-Schumacher-Ring 148  
D-5090 Leverkusen(DE)

54 Verwendung von porösen Füllstoffen in polymerisierbaren Massen, solche Massen und deren Verwendung zur Herstellung von Formkörpern.

57 Verwendung mikroporöser anorganischer Füllstoffe in polymerisierbaren Massen, insbesondere im Dentalbereich, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllstoffe

- a) eine mittlere Teilchengröße von 0,5 bis 50µ;
- b) eine BET-Oberfläche von mindestens 200 m<sup>2</sup>/g,
- c) ein Porenvolumen von 0,7 bis 5 ml/g,
- d) einen Porendurchmesser von 10 bis 50 nm

0172513

- 1 -

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT  
Konzernverwaltung RP  
Patentabteilung

5090 Leverkusen, Bayerwerk  
Sft/Kü-c

Verwendung von porösen Füllstoffen in polymerisierbaren Massen, solche Massen und deren Verwendung zur Herstellung von Formkörpern

---

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von nachstehend näher definierten porösen anorganischen Teilchen, insbesondere aus  $\text{SiO}_2$  oder Silikaten, als Füllstoffe für polymerisierbare Massen, vorzugsweise 5 Dentalmassen. Die erfindungsgemäßen Massen können z.B. für zahnärztliche Restaurierungs- und Reparaturarbeiten, als Kronen- und Brücken-Materialien sowie zur Herstellung künstlicher Zähne eingesetzt werden.

Härtbare, füllstoffhaltige Dentalmassen auf Basis von 10 ethylenisch ungesättigten, polymerisierbaren Monomeren (insbesondere mono-, di- und auch polyfunktionellen Estern der Acryl- und Methacrylsäure) sind z.B. aus US-PS 3 066 112, US-PS 3 926 906 und GB-PS 1 544 776 bekannt. Die (anorganischen) Füllstoffe müssen den 15 polymerisierbaren Massen zugesetzt werden, um deren

Polymerisationsschrumpf zu verringern, den thermischen Expansionskoeffizienten zu erniedrigen und die Härte der erhaltenen Polymerisate zu erhöhen.

5 Der Anteil an inerten anorganischen Füllstoffen kann in derartigen Dentalmaterialien bis zu über 80 % der Gesamtmasse betragen. Als Füllstoffe werden z.B. Quarz, Quarzglas oder Silikatgläser, wie Lithiumaluminiumsilikat oder Bariumsilikatglas als feine Pulver verwendet. Die Korngrößen dieser Füllstoffe liegen im  
10 Bereich von 1 bis ca. 100  $\mu\text{m}$ , wobei im allgemeinen der mittlere Teilchendurchmesser in der Größenordnung von etwa 10  $\mu\text{m}$  liegt.

Nachteilig an der Verwendung dieser bekannten Füllstoffe ist die noch nicht befriedigende Abriebfestigkeit der daraus hergestellten Dentalmaterialien  
15 sowie ihre Oberflächenrauigkeit beim Einsatz als Zahnfüllungen. Infolge ihres schlechten Abriebverhaltens konnten die Zahnfüllmaterialien mit derartigen Füllstoffen nicht im Seitenzahnbereich eingesetzt werden, so daß  
20 dort heute die Amalgamfüllungen noch vorherrschen.

Die Oberflächenrauigkeit der genannten Materialien führt aber auch bei der Verwendung im Frontzahngebiet zu Problemen, da hier die Ablagerung von Zahnbelag gefördert wird und dadurch sowohl Verfärbungen als  
25 auch marginale Sekundärkaries verursacht werden können.

Um die Nachteile der Oberflächenrauigkeit zu beseitigen, wird in DE-PS 2 403 211 die Verwendung von flammpyrolytisch gewonnenem hochdispersem Silicium-

dioxid als Füllstoff vorgeschlagen, dessen Teilchen-  
größe im Bereich von 10-400 nm liegen soll; die  
BET-Oberfläche soll kleiner als 200 m<sup>2</sup>/g sein; aus-  
drücklich wird auf die Unbrauchbarkeit gefällter  
5 Kieseisäuren hingewiesen.

In EP-A 0 060 911 wird eine Kombination von Makro- und  
Mikrofüller-Composites beschrieben. Gemäß EP-A  
0 040 232 erhält man durch Granulierung von pyrogenem  
oder gefälltem Siliciumdioxid mit Wasserglas oder Bor-  
10 säure stabile Agglomerate, die höhere Füllgrade erlauben  
und polierbar sind. Auch die Verwendung mikroporöser  
Füllstoffe ist an sich bekannt. Poröse Gläser sind z.B.  
beschrieben in US-P 2 106 744, US-P 3 549 524 und  
US-P 4 306 913. Durch Sintern von Glasfasern kann man,  
15 wie in EP-A 0 048 681 beschrieben, ebenfalls poröse  
Füllstoffe erhalten. Diese konventionellen mikroporösen  
Füllstoffe haben eine spezifische Oberfläche von maximal  
etwa 20 m<sup>2</sup>/g.

Ein entscheidender Schwachpunkt der bisher bekannten  
20 Makrofüller ist der schlechte Verbund zwischen Füll-  
stoffoberfläche und Polymermatrix, der sich durch  
Oberflächenbehandlung nur partiell verbessern läßt.  
Zwar läßt sich der Verbund durch Vergrößerung der  
Oberfläche bzw. der Porenzahl erhöhen, aber auch dann  
25 zeigen Bruchbilder im REM ebenso wie bei den Agglo-  
meraten einen unzureichenden Verbund zwischen Füller-  
oberfläche und Polymermatrix. Eine Zusammenfassung  
der Vor- und Nachteile der einzelnen Systeme hinsicht-  
lich ihres klinischen Verhaltens ist von Lutz,  
30 Phillips, Roulet, Imfeld in Schweiz. Mschr. Zahn-  
heilkunde 93, 914-929 (1983) beschrieben.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß an sich bekannte synthetische amorphe hochporöse Teilchen, insbesondere Kieselsäuren, wie sie z.B. in DE-OS 2 145 090 (US-PS 3 959 174), DE-OS 2 124 223 und DE-OS 2 853 647  
5 als Mattierungsmittel beschrieben sind, hervorragende Eigenschaften als Füllstoffe zeigen.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung mikroporöser anorganischer Füllstoffe in polymerisierbaren Massen, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllstoffe

- 10 a) eine mittlere Teilchengröße von 0,5 - 50  $\mu$ , vorzugsweise 1-20  $\mu$ ;
- b) eine BET-Oberfläche von mindestens 200 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise 300-600 m<sup>2</sup>/g;
- 15 c) ein Porenvolumen von 0,7-5 ml/g, vorzugsweise 1-3 ml/g; und
- d) einen Porendurchmesser von 10-50 nm, vorzugsweise ca. 20 nm,

aufweisen.

- 20 Gegenstand der Erfindung sind weiterhin polymerisierbare Massen, insbesondere Dentalmassen, enthaltend 20 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-% eines polymerisierbaren Monomeren und 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-%, eines anorganischen

Füllstoffes, sowie gegebenenfalls an sich bekannte Zuschlagstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff die oben angegebenen Kriterien erfüllt.

Gegenstand der Erfindung ist schließlich auch ein  
5 Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere Dental-Formkörpern, dadurch gekennzeichnet, daß man eine erfindungsgemäße Masse unter Formgebung polymerisiert.

Obwohl die erfindungsgemäß zu verwendenden mikro-  
10 porösen Füllstoffe einen relativ großen mittleren Teilchendurchmesser aufweisen, sind die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper (insbesondere Zahnfüllungen) hervorragend polierbar. Aufnahmen von Bruchflächen im REM zeigen eine so glatte Oberfläche,  
15 wie man sie sonst nur von homogen aufgebauten Materialien kennt.

Überraschenderweise sind die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper auch weitgehend transparent, obwohl die Brechungsindices z.B. von amorpher Kieselsäure (1,46) und gängigen, polymerisierten Methacrylsäureestern wie Bis-GMA/Triethylenglykoldimethacrylat (1,55) merklich verschieden sind. Ent-  
20 gegen dem in DE-OS 2 403 211 geäußerten Vorurteil zeigen gerade solche Füllstoffe die besten Eigenschaften, deren BET-Oberfläche größer als 200 m<sup>2</sup>/g  
25 (bevorzugt 300-600 m<sup>2</sup>/g) ist.

- Die erfindungsgemäß zu verwendenden mikroporösen Füllstoffe sind im Handel erhältlich (z.B. Syloid<sup>R</sup> - Typen der Firma W.R. Grace & Co., New York). Sie können z.B. nach den in DE-OS 2 145 090 und
- 5 DE-OS 2 853 647 angegebenen Verfahren hergestellt werden. Als Ausgangsmaterial kommen hierfür im Prinzip alle gelbildenden anorganischen Oxide und Salze in Betracht, insbesondere  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Silikate (bevorzugt Ca-Silikate).
- 10 Die Füllstoffe können gegebenenfalls vor ihrer erfindungsgemäßen Verwendung in an sich bekannter Weise oberflächenbehandelt werden. Vorzugsweise werden zu diesem Zweck Organosiliciumverbindungen in einer Menge von 5-40 Gew.-%, bezogen auf Füllstoff, eingesetzt.
- 15 Geeignete Verbindungen sind z.B. Vinyltriethoxysilan, Vinyltrichlorsilan, Vinyltrimethoxysilan, Allyldimethylchlorsilan,  $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan,  $\beta$ -(3,4-Epoxycyclohexyl-ethyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan, aber auch Disilazane wie
- 20 Hexamethyldisilazan oder Vinyldisilazane.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Füllstoffe können alleine oder auch in Verbindung mit anderen an sich bekannten, vorzugsweise mikrofeinen (Teilchengröße  $< 500 \text{ nm}$ ), Füllstoffen, die gegebenenfalls ebenfalls

25 silanisiert oder mit (Meth-)acrylaten gepfropft sein können, verwendet werden. Diese Füllstoffe können z.B. in Mengen von 1-40 Gew.-%, vorzugsweise 5-20 Gew.-%, bezogen auf polymerisierbare Masse, zugesetzt werden.



Die in den erfindungsgemäßen Massen zu verwendenden Monomeren weisen mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung auf. Vorzugsweise werden Monomere mit mehr als einer Doppelbindung und Siedepunkten über 100°C bei 13 mbar, allein oder gegebenenfalls im Gemisch mit monofunktionellen Monomeren verwendet. Dadurch werden hochvernetzte Polymerisate oder Copolymerisate erhalten. Die Molgewichte der Monomeren können zwischen etwa 70 und 20000 liegen, vorzugsweise zwischen etwa 150 und 1000. Die Viskosität der Monomeren kann durch geeignete Abmischung von höherviskosen bzw. höhermolekularen Monomeren mit niedrigviskosen Monomeren eingestellt werden. Die Monomeren enthalten gegebenenfalls geringe Mengen an Polymerisationsinhibitoren, wie z.B. 0,01 - 0,2 % 2,6-Di-*t*-butyl-*p*-kresol.

Als erfindungsgemäß zu verwendende polymerisierbare Monomere kommen beispielsweise in Frage:

Ester von ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren, z.B. Ester der Acryl-, Methacryl-,  $\alpha$ -Cyanacryl-, Croton-, Zimt-, Sorbin-, Malein-, Fumar- oder Itaconsäure mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatisch-aliphatischen ein- bis vierwertigen Alkoholen mit 2-30 Kohlenstoffatomen, z.B. Methyl (meth-)acrylat, *n*-, *i*- und *t*-Butyl (meth-)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Lauryl-(meth)acrylat, Dihydrodicyclopentadienyl-(meth-)acrylat, Dihydroxymethyl-tricyclo[5,2,1,0,2,6] decandi(meth)-acrylat gemäß der DE-PS 2 200 021, Methylglycoldi(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypro-

5    pyl(meth)acrylat, Ethylenglycoldi(meth)acrylat, Diethylen-  
      glycoldi(meth)acrylat, Triethylenglycoldi(meth)acrylat,  
      Neopentylglycoldi(meth)acrylat, 1,4-Dimethylolcyclohexan-  
      di(meth)acrylat, Pentaerythrit-tri- und tetra(meth)acrylat,  
 10   Trimethylolpropan tri(meth)acrylat, Ethyl- $\alpha$ -cyanoacrylat,  
      Ethylcrotonat, Ethylsorbinat, Diethylmaleinat, Di-  
      ethylfumarat sowie das Di(meth)acrylat des oxalkylier-  
      ten Bisphenol A gemäß US-PSS 3 810 938 und 3 923 740,  
      Di(meth)acrylsäureester von oxalkyliertem Trimethylol-  
 10   propan oder Pentaerythrit gemäß US-PS 3 380 831 und  
      auch die (Meth)acrylester von oxyalkylierten Di-(hy-  
      droxymethyl)-tricyclo[5,2,1,0,2,6]-decanen, wie sie in  
      DE-OS 2 931 925 und DE-OS 2 931 926 beschrieben werden.

15   Weitere in den erfindungsgemäßen Massen einsetzbare Mono-  
      mere sind Amide der (Meth)acrylsäure, die gegebenen-  
      falls am Stickstoffatom mit Alkyl-, Alkoxyalkyl- oder  
      Hydroxyalkylresten substituiert sein können, wie z.B.  
      N-Isobutylacrylamid, Diacetonacrylamid, N-Methylol-  
      acrylamid, N-Methoxymethylacrylamid, N-Butoxymethyl-  
 20   methacrylamid, Ethylenglycolbis-(N-methylolacrylamid)-  
      ether und Methylen-bis-acrylamid; Triacrylformal; Vi-  
      nylester von Mono- und Dicarbonsäuren mit 2 bis 20  
      Kohlenstoffatomen, z.B. Vinylacetat, Vinylpropionat,  
      2-Ethylhexansäure-vinylester, Versaticsäurevinylester  
 25   und Divinyladipat; Vinylether von ein- oder zweiwertig-  
      en Alkoholen mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, z.B. Iso-  
      butylvinylether, Octadecylvinylether, Ethylenglycol-  
      divinylether und Diethylenglycoldivinylether; Mono-N-  
      Vinylverbindungen, z.B. N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyl-

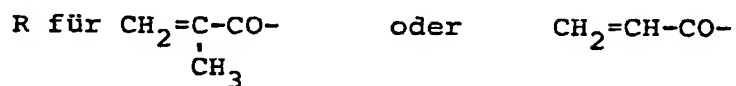
piperidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylmorpholin, N-Vinyloxazolidon, N-Vinylsuccinimid, N-Methyl-N-vinylformamid und N-Vinylcarbazol; Allylether und -ester, z.B. Trimethylolpropandiallylether, Trimethylolprop-  
5 triallylether, Allyl(meth-)acrylat, Diallylmalinat, Diallylphthalat und dessen Präpolymere sowie beliebige Gemische aller aufgeführten ungesättigten Verbindungen.

Für medizinische Zwecke sind die Epoxidacrylate und Urethanacrylate besonders geeignet. Als Beispiele für  
10 solche Verbindungen seien aufgeführt:

- a) Reaktionsprodukte aus monofunktionellen Epoxiden und (Meth)acrylsäure gemäß US-PS 2 484 487 und US-PS 2 575 440;
- 15 b) Reaktionsprodukte aus bifunktionellen Epoxiden und ungesättigten Fettsäuren nach US-PS 2 456 408;
- c) Reaktionsprodukte aus polyfunktionellen aromatischen oder aliphatischen Glycidethern und (Meth-)acrylsäure gemäß US-PSS 3 179 623, 3 066 112, 2 824 851 und DE-PS 1 644 817;
- 20 d) Reaktionsprodukte aus Epoxidharzen und (Meth)acrylsäurechlorid gemäß US-PS 3 427 161 und US-PS 2 890 202;

- e) ungesättigte Polyurethane (Urethanacrylate) und Polyharnstoffe aus Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, Aminoalkyl(meth)acrylaten und gegebenenfalls Polyolen oder Polyaminen, wie sie in den US-PSS 5 3 425 988, 3 709 866, 3 629 187, 4 089 763 und 4 110 184 sowie den DE-PSS 1 644 798, 1 644 797, DOS 2 357 402, 2 357 324, 2 358 948 beschrieben sind.

Weitere Beispiele geeigneter Comonomere sind der nach-  
10 stehenden Zusammenstellung zu entnehmen; in den Strukturformeln stehen



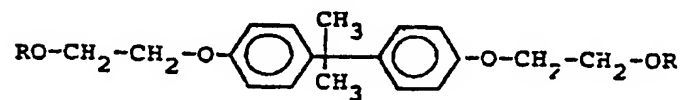
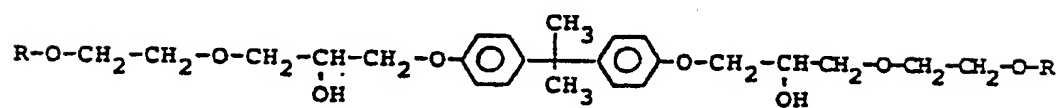
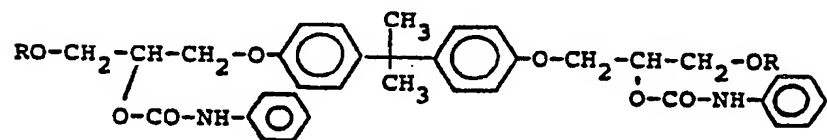
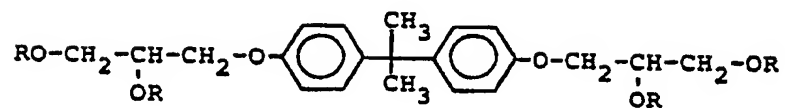
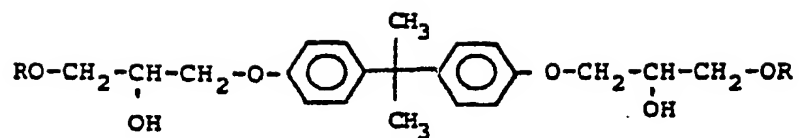
R' für H oder CH<sub>2</sub>-OR

n für eine Zahl zwischen 1 und 4 und

15 m für eine Zahl zwischen 0 und 4.

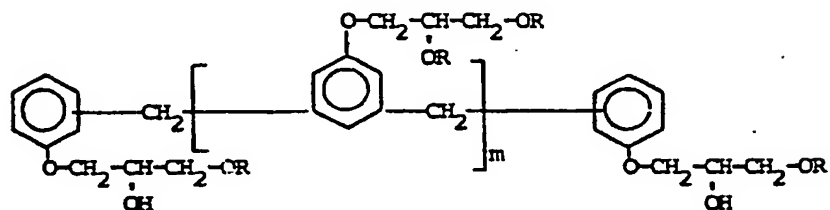
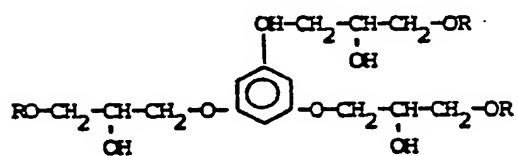
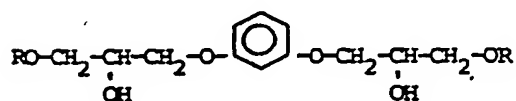
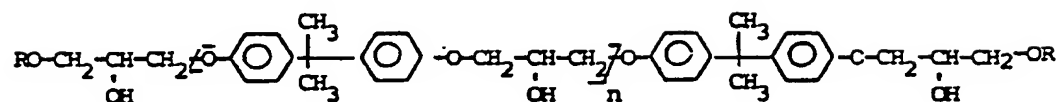
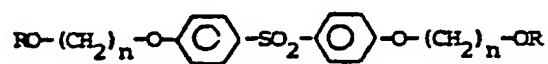
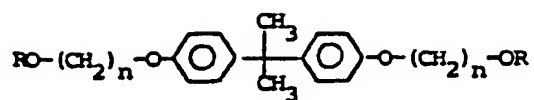
0172513

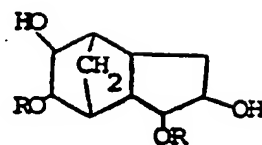
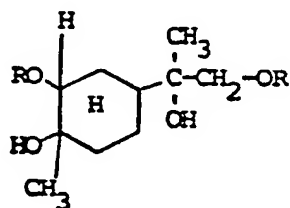
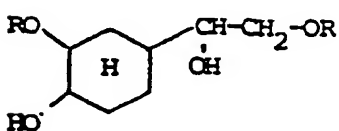
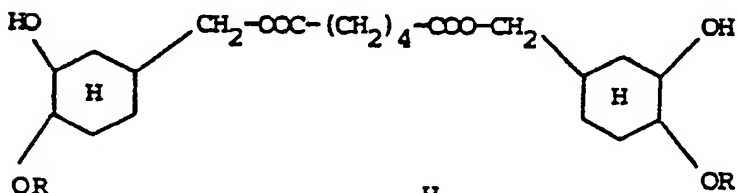
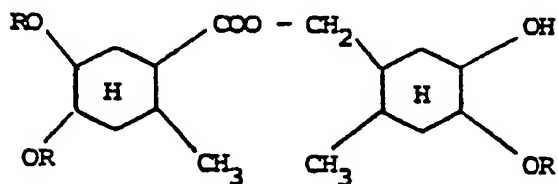
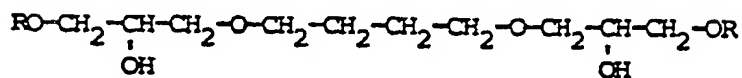
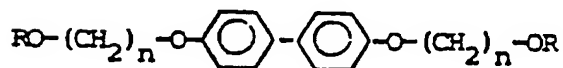
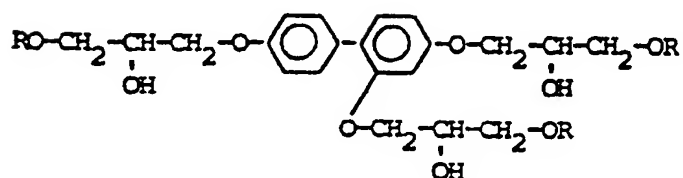
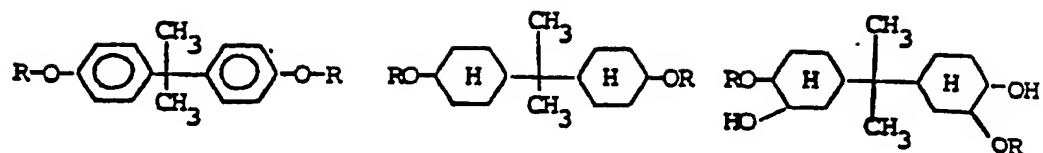
- 11 -

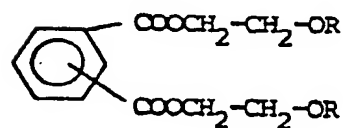
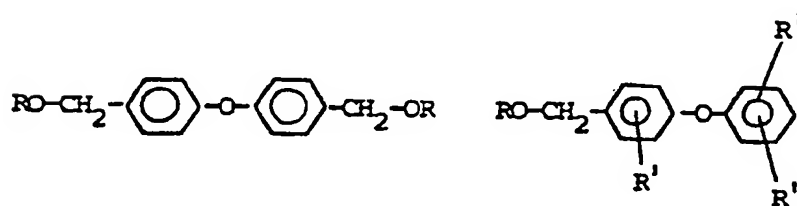
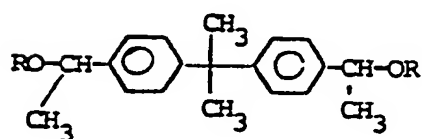
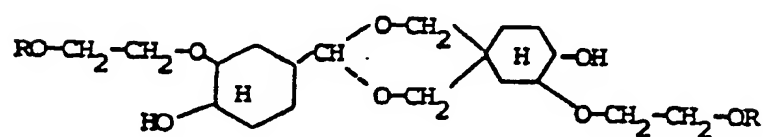
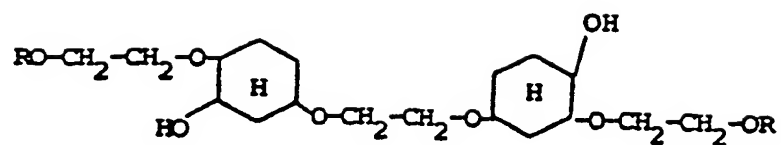


0172513

- 12 -

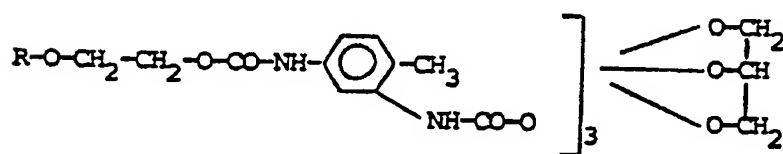
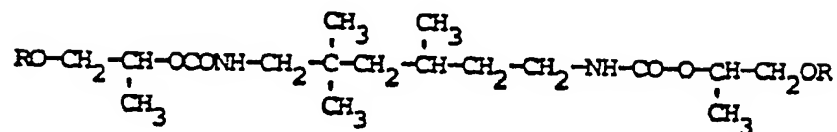
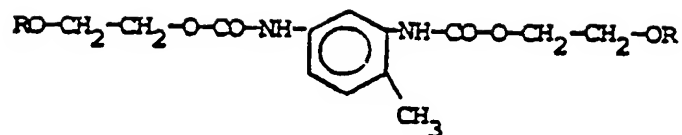




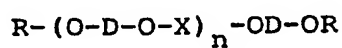


in der ortho-, meta- oder para-Form





sowie Verbindungen der allgemeinen Formel

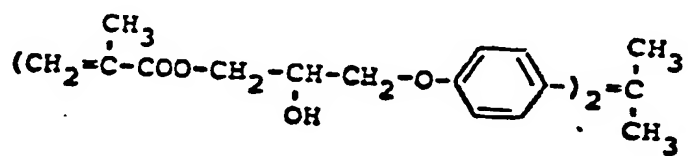


- 5 wobei HO-D-OH ein Polyol und HO-X-OH eine Dicarbonsäure darstellen, die jeweils gesättigt oder ungesättigt, cyclisch oder acyclisch sein können.

- Je nach Anwendungszweck können in den erfindungsgemäßen Massen noch andere Stoffe mitverwendet werden, wie z.B. weitere anorganische und/oder organische  
10 Füllstoffe und Pigmente, Stabilisatoren, Farbstoffe,

spezielle Lichtschutzmittel, Fluroeszenzmittel, Weichmacher sowie lösliche, quellbare oder unlösliche hochmolekulare Verbindungen.

Als Dental-Werkstoff sehr gut geeignete Pasten erhält man, wenn als Ester der Methacrylsäure zumindest in Anteilen Verbindungen vom Typ des Bis-GMA der Formel



eingesetzt werden.

Zahnfüllmassen mit guter Konsistenz und einem hohen Niveau der mechanischen Festigkeit werden besonders dann erhalten, wenn man als Ester der Methacrylsäure Mischungen aus verschiedenen Methacrylsäureestern verwendet, z.B. Mischungen von 20-70 Gew.-Teilen Bis-GMA und 30-80 Gew.-Teilen Triethylenglykoldimethacrylat (TEGDMA).

Als Starterzusätze für die Einleitung der Polymerisation können die üblichen Startersysteme verwendet werden, d.h. Radikale, Anionen oder Kationen liefernde Systeme, die eine radikalische, anionische oder kationische Polymerisation auslösen können. Im Falle von Radikale liefernden Systemen sind Peroxide oder aliphatische Azoverbindungen besonders geeignet, beispielsweise

Benzoylperoxid, Laurylperoxid oder Azoisobuttersäuredinitril, die üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% eingesetzt werden. Während die Härtung bei erhöhter Temperatur allein durch Peroxide oder andere Radikalstarter durchgeführt werden kann, ist zur Härtung bei Raumtemperatur im allgemeinen ein Zusatz von Beschleunigern, vorzugsweise aromatischen Aminen, notwendig. Geeignete Beschleuniger sind z.B. N,N-substituierte Toluidine und Xylidine, wie N,N-Dimethyl-p-toluidin oder N,N-Bis(2-hydroxy-ethyl)-xylidin. Gute Aushärtungszeiten erzielt man mit 0,5 - 3 % Aminzusatz. Eine günstige Darbietungsform für ein mit Peroxid und Beschleuniger aktiviertes System ist die 2-Pasten-Form, wobei eine Paste den Radikalstarter und die andere den Beschleuniger enthält und die Aushärtung durch Mischen beider Pasten eingeleitet wird.

Es ist jedoch auch möglich, einphasige Präparate herzustellen, die unter Einwirkung von Licht, beispielsweise UV, sichtbares Licht oder Laserlicht, polymerisieren und dann selbstverständlich einen Photopolymerisationsinitiator und gegebenenfalls auch einen Beschleuniger dafür enthalten.

Entsprechende Photopolymerisationsinitiatoren sind bekannt, vorzugsweise handelt es sich dabei um Carbonylverbindungen, wie Benzoin und dessen Derivate, insbesondere Benzoinmethylether, Benzil und Benzilderivate,

beispielsweise 4,4-Oxidibenzil oder andere Dicarbonylverbindungen, z.B. Diacetyl, 2,3-Pentandion oder Metallcarbonyle, Chinone oder deren Derivate. Der Anteil an solchen Photopolymerisationsinitiatoren beträgt vorzugsweise etwa 0,01 bis etwa 5 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung.

Diese mit Licht härtbaren, d.h. photopolymerisierbaren Präparate enthalten vorzugsweise auch noch Substanzen, die in Gegenwart von Photopolymerisationsinitiatoren  
10 die Polymerisationsreaktion beschleunigen. Bekannte Beschleuniger sind beispielsweise aromatische Amine wie p-Toluidin und Dimethyl-p-toluidin, Trialkylamine wie Trihexylamin, Polyamine, wie N,N,N',N'-Tetraalkylalkylendiamine, Barbitursäure und Dialkylbarbitursäuren  
15 und Sulfimide, vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,01 bis etwa 5 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung.

Es ist schließlich zweckmäßig, dentalen Füllungsmaterialien auf Kunststoffbasis UV-Stabilisatoren zuzusetzen, um das Nachdunkeln während des Alterns  
20 der Füllungen zu vermeiden.

Ein besonders geeigneter UV-Stabilisator ist 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon. Ein weiteres bevorzugtes Material ist 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol; jedoch ist prinzipiell jedes physiologisch  
25 inerte UV-absorbierende Agens für diesen Zweck geeignet. So seien beispielhaft noch Hydrochinon, p-Benzochinon, p-Butylhydroxytoluol u.ä. genannt. Die letztere Verbindung kann beispielsweise auch als Antioxidans in der Füllung wirken.

Eine Übersicht über die in dentalen Füllungsmaterialien üblicherweise zum Einsatz gelangenden Substanzen findet sich in dem Artikel von R.L. Bowen im Journal of Dental Research, Vol. 58/5 (Mai 1979), S. 1493  
5 bis 1503, sowie der daran angeschlossenen Ergänzung von J.F. Lann, S. 1504 bis 1506, sowie den dort zitierten Literaturstellen.

Zur Einstellung eines möglichst naturgetreuen Eindrucks der gefüllten Zahnflächen enthalten Composite-Materialien  
10 erforderlichenfalls auch einen geringen Anteil an Farbstoffen oder Pigmenten.

Bei Anwendung großer Anteile von multifunktionellen Monomeren (Vernetzern) und für bestimmte Einsatzzwecke kann es vorteilhaft sein, den erfindungsgemäßen poly-  
15 merisierbaren Massen Weichmacher zur Verringerung der Sprödigkeit zuzusetzen. Gut geeignet sind in erster Linie an sich bekannte hochmolekulare Weichmacher, besonders solche auf Basis von Polyurethanen, Polycarbonaten, Polyestern und Polyethern. Bevorzugt wer-  
20 den Polyester und Polyestercarbonate, die in DE-OS 3 316 851 beschrieben werden.

Die erfindungsgemäßen Massen werden insbesondere für die Herstellung von mit dem menschlichen oder tierischen Körper in Kontakt kommenden Polymerisaten  
25 eingesetzt, z.B. als Knochenzemente, Dentalwerkstoffe

und medizinische Versiegelungsmassen. Im Zusammenhang mit Dentalwerkstoffen seien vor allem Zahnrestaurationsmassen (insbesondere auch Zahn-Füllungsmassen), Kronen, Brücken, Verblendungen und ähnliche Zahnersatzteile 5 und auch künstliche Zähne genannt.

Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden hochporösen Füllstoffe:

1072 g Natriumsilikatlösung,  
172 g Ammoniumhydroxidlösung (29 %ig) und  
10 1756 g Wasser

wurden vermischt, so daß insgesamt 3000 g Lösung erhalten wurden. Die Lösung enthielt 300 g Kieselsäure und 50 g Ammoniak, was einer Siliciumdioxidkonzentration von 10 % und einem  $\text{SiO}_2 : \text{NH}_2$  - Verhältnis von 6 ent- 15 spricht. Kohlendioxid wurde in diese Lösung eingeleitet, wodurch der pH-Wert auf 10,91 fiel. Die Lösung gelierte innerhalb von 4-6 Minuten. Dieses Kieselsäurehydrogel wurde 10 min lang ohne Rühren und 50 min lang unter Rühren gealtert. Kohlendioxid wurde 20 während etwa einer Stunde zugeführt, bis der pH-Wert 9,0 erreichte.

Anschließend wurde Schwefelsäure zugesetzt, um das in der Natriumsilikatlösung gebildete Natriumcarbonat zu neutralisieren.

Die Lösung wurde anschließend 16 Stunden bei 60°C gealtert. Das Produkt wurde getrocknet und wies die folgenden Eigenschaften auf:

Gesamtgehalt an flüchtigen Bestandteilen		
5	bei 954°C	7 %
	Na <sub>2</sub> O (Trockenbasis)	0,03 %
	SO <sub>4</sub> (Trockenbasis)	0,02 %
	Oberfläche (BET)	400 m <sup>2</sup> /g
	Porenvolumen	2,4 cm <sup>3</sup> /g
10	Porendurchmesser	ca. 20 nm

Die getrocknete Kieselsäure wurde in eine 10 cm Jet. Pulverizer-Strahlmühle unter Verwendung von Luft mit einer Einlaßtemperatur von 427°C und einem Druck von 9,84 atü eingespeist. Der Injektionsdruck für die  
 15 Kieselsäure lag bei 10,5 atü. Die abfließende Kieselsäure wurde in einem Sackabscheider aufgefangen. Die gebildete Kieselsäure wies eine durchschnittliche Teilchengröße von 7 µm auf.

Durch Variation der Silikatkonzentration und des Silikat/  
 20 Ammoniak-Verhältnisses läßt sich, wie in DE-OS 2 145 090 beschrieben, das Porenvolumen des Füllstoffs gezielt einstellen. Die Teilchengröße kann durch geeignete Änderung der Mahlbedingungen variiert werden.

Beispiel 1

Es wird eine Lösung hergestellt aus:

	31,0	g	Bis-GMA
	19,0	g	TEGDMA
5	0,25	g	N,N-Dialkyl-p-dimethylaminobenzolsulfon- säureamid
	0,1	g	Campherchinon
	0,06	g	Benzildimethylketal und
	0,05	g	Jonol

10 In 40 g obiger Lösung werden 26,0 g einer mit 15,5 Gew.-%  
 $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan silanisierten Kiesel-  
säure mit folgenden Kennzahlen gegeben:

	mittlere Teilchengröße:	5	$\mu$
	BET-Oberfläche:	400	$\text{m}^2/\text{g}$
15	Porenvolumen:	1,8	$\text{ml/g}$
	Porendurchmesser:	ca. 20	$\text{nm}$

und zu einer homogenen Masse geknetet.

Nach Härtung der Masse mit sichtbarem Licht erhält man  
hoch transparente Probekörper mit einer Biegefestig-  
20 keit (nach DIN 13 922) von  $83,06 \text{ N/mm}^2$ , mit einem  
Biegemodul von  $3310 \text{ N/mm}^2$  und einer diametralen Zug-  
festigkeit (nach ADA 27) von  $35,6 \text{ N/mm}^2$ .



Beispiel 2

Im Vakuum werden zu

- 80 g der Kieselsäure aus Beispiel 1 und  
16,8 g einer pyrogenen Kieselsäure mit einer BET-Ober-  
5 fläche von  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  und einer Primärteilchen-  
größe von 45 nm  
39,2 g TEGDMA zugegeben.

- Zu 34,6 g dieses Gemisches werden  
20,8 g Bis-GMA  
10 0,15 g Sulfonamid aus Beispiel 1  
0,06 g Campherchinon und  
0,04 g Benzildimethylketal

zugegeben und zu einer Paste verarbeitet.

- Nach Härtung der Paste mit sichtbarem Licht erhält  
15 man transparente Probekörper mit folgenden mechanischen  
Eigenschaften:

Biegefestigkeit:	81,4	$\text{N/mm}^2$
Biegemodul:	3738	$\text{N/mm}^2$
Diametrale Zugfestigkeit:	33	$\text{N/mm}^2$

Beispiel 3 (Vergleich)

Es wird eine Lösung hergestellt aus:

	67,2	g	Bis-GMA
	41,2	g	TEGDMA
5	1,1	g	Tinuvin P
	0,04	g	Jonol
	0,54	g	Sulfonamid aus Beispiel 1
	0,14	g	Benzildimethylketal und
	0,22	g	Campherchinon

- 10 Zu 62,0 g obiger Lösung werden 85,0 g einer mit 9,3 Gew.-%  
 $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan silanisierten Kiesel-  
 säure (Syloid<sup>®</sup> Al 1 von Grace) mit folgenden Kenndaten  
 gegeben:

	Porenvolumen:	0,4	ml/g
15	mittlere Teilchengröße:	8	$\mu$
	BET-Oberfläche:	750	m <sup>2</sup> /g
	Porendurchmesser:	~ 4	nm

Man erhält eine opake Paste.

Polymerisationstiefe (Translux-Lampe) nach 60 sec.

20	Belichtung:	5,0	mm
	Biegefestigkeit:	33,7	N/mm <sup>2</sup>
	Biegemodul:	4186	N/mm <sup>2</sup>
	Diametrale Zugfestigkeit:	22,9	N/mm <sup>2</sup>

- Die Paste ist gut polierbar, aber wegen der großen  
 25 Opazität nicht als Zahnfüllmaterial brauchbar.

Beispiel 4

100 g der aktivierten Lösung aus Beispiel 3 werden mit 51 g einer mit 12 Gew.-%  $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan silanisierten Kieselsäure mit folgenden

- 5 Kenndaten zu einer Paste verarbeitet:

Porenvolumen:	1,6	ml/g
mittlere Teilchendurchmesser:	2	$\mu$
BET-Oberfläche:	400	m <sup>2</sup> /g
Porendurchmesser:	ca. 18	nm

- 10 Man erhält nach der Härtung mit Licht transparente, sehr gut polierbare Probekörper.

Polymerisationstiefe (Translux) nach 30 sec.:	12	mm
Biegefestigkeit:	76,6	N/mm <sup>2</sup>
Biegemodul:	3697	N/mm <sup>2</sup>
15 Diametrale Zugfestigkeit:	37,7	N/mm <sup>2</sup>

Beispiel 5

120 g der aktivierten Lösung aus Beispiel 3 werden mit 66 g einer mit 18 Gew.-%  $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan silanisierten Kieselsäure mit folgenden Kenndaten

- 20 zu einer Paste verarbeitet:

Porenvolumen:	1,2	ml/g
mittlere Teilchengröße:	12	$\mu$
BET-Oberfläche:	400	m <sup>2</sup> /g
Porendurchmesser:	ca. 13	nm

Man erhält nach der Härtung mit Licht ausreichend transparente, sehr gut polierbare Probekörper.

Polymerisationstiefe (Translux) nach 30 sec.: 8,8 mm

60 sec.: 11 mm

5	Biegefestigkeit:	69,3 N/mm <sup>2</sup>
	Biegemodul	4020 N/mm <sup>2</sup>
	Diametrale Zugfestigkeit:	37 N/mm <sup>2</sup>

#### Beispiel 6

A) Zu einer Mischung aus

- 10 5,5 g Bis-GMA  
 2,3 g TEGDMA und  
 2,0 g Trimethylolpropantrimethacrylat

werden

- 0,2 g Benzoylperoxid und  
 15 5,4 g einer mit Hexamethyldisilazan behandelten Kieselsäure (10,5 Gew.-% Trimethylsilylgruppen enthaltend) gegeben:

Porendurchmesser: ca. 20 nm

Porenvolumen: 1,8 ml/g

- 20 mittlerer Teilchen- 5  $\mu$   
 durchmesser

BET-Oberfläche: 500 m<sup>2</sup>/g

und zu einer Paste verarbeitet.

B) Zu

- 9,91 g Monomergemisch der gleichen Zusammensetzung wie unter A) werden  
0,09 g N-Methyl-N- $\beta$ -(methylcarbamoyloxypropyl)-3,5-  
5 dimethylanilin und  
5,5 g der unter A) beschriebenen Kieselsäure zugegeben und zu einer zweiten Paste verarbeitet.

Durch Mischen der Pasten A) und B) im Verhältnis 1:1 erhält man Probekörper mit folgenden physikalischen  
10 Eigenschaften:

Biegefestigkeit:	58,2 N/mm <sup>2</sup>
Biegemodul:	3450 N/mm <sup>2</sup>
diametrale Zugfestig- keit	30,5 N/mm <sup>2</sup>

#### Beispiel 7

15 A) Zu einer Monomermischung aus

- 5,3 g Bis-GMA  
3,5 g TEGDMA und  
1,0 g Pentaerythritol-tetramethacrylat werden  
0,2 g Benzoylperoxid sowie  
20 4,5 g der im Beispiel 6 A) beschriebenen Kieselsäure  
gegeben und zu einer Paste verarbeitet.

B) Zu

9,9 g Monomergemisch wie in A) werden  
0,7 g N,N-dimethyltoluidin sowie  
4,6 g der Kieselsäure aus Beispiel 6 A) gegeben  
5 und zu einer zweiten Paste verarbeitet.

Durch Mischen der Pasten A) und B) im Verhältnis 1:1  
erhält man Probekörper mit folgenden physikalischen  
Eigenschaften:

	Biegefestigkeit:	52,8 N/mm <sup>2</sup>
10	Biegemodul:	3517 N/mm <sup>2</sup>
	diametrale Zugfestig- keit	32,3 N/mm <sup>2</sup>

#### Beispiel 8

A) Aus

9,8 g Methacrylester des oxalkylierten Bis-hydroxy-  
15 methyl-tricyclo [5.2.1.0.<sup>2.6</sup><sub>7</sub>]decans (ent-  
sprechend EP 0 023 685, Beispiel 1)  
0,2 g Benzoylperoxid und  
4,8 g der im Beispiel 4 beschriebenen Kieselsäure  
wird eine Paste hergestellt.

20 B) Aus

9,1 g des obigen Monomers,  
0,9 g Bis-(β-hydroxyethyl)-xylidin und  
4,9 g der im Beispiel 4 beschriebenen Kieselsäure  
wird eine zweite Paste hergestellt.

Nach Mischen der Pasten A) und B) im Verhältnis 1:1 erhält man Probekörper mit folgenden physikalischen Eigenschaften:

	Biegefestigkeit:	62,6 N/mm <sup>2</sup>
5	Biegemodul:	3345 N/mm <sup>2</sup>
	diametrale Zugfestig- keit	38,2 N/mm <sup>2</sup>

Beispiel 9

A) Aus

6,9 g Bis-GMA  
10 2,9 g TEGDMA  
0,2 g Benzoylperoxid und  
5,0 g der im Beispiel 4 beschriebenen Kieselsäure  
wird eine Paste hergestellt.

B) Aus

15 6,9 g Bis-GMA  
2,9 g TEGDMA  
0,09 g N-Methyl-N-β-(methylcarbamoyloxypropyl-)  
3,5-dimethylanilin und  
5,0 g der im Beispiel 4 beschriebenen Kieselsäure  
20 wird eine zweite Paste hergestellt.

Nach Mischen der Pasten A) und B) im Verhältnis 1:1 erhält man Probekörper mit folgenden physikalischen Eigenschaften:

Biegefestigkeit:	95,9 N/mm <sup>2</sup>
Biegemodul:	3364 N/mm <sup>2</sup>
diametrale Zugfestig- keit:	37,1 N/mm <sup>2</sup>



Patentansprüche

1. Verwendung mikroporöser anorganischer Füllstoffe  
in polymerisierbaren Massen, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Füllstoffe
  - 5 a) eine mittlere Teilchengröße von 0,5-50  $\mu$ , vorzugsweise 1-20  $\mu$ ;
  - b) eine BET-Oberfläche von mindestens 200 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise 300-600 m<sup>2</sup>/g;
  - 10 c) ein Porenvolumen von 0,7-5 ml/g, vorzugsweise 1-3 ml/g; und
  - d) einen Porendurchmesser von 10-50nm, vorzugsweise ca. 20 nm,aufweisen.
2. Verwendung nach Anspruch 1 in Dental-Werkstoffen.
- 15 3. Verwendung nach Anspruch 2 in Zahn-Füllungsmassen.
4. Polymerisierbare Massen, enthaltend 20 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-%, eines polymerisierbaren Monomeren und 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-%, eines anorganischen Füllstoffes, sowie gegebenenfalls an sich bekannte Zuschlagstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff
  - 20

- a) eine mittlere Teilchengröße von 0,5-50  $\mu$ ,  
vorzugsweise 1-20 $\mu$ ;
  - b) eine BET-Oberfläche von mindestens 200 m<sup>2</sup>/g,  
vorzugsweise 300-600 m<sup>2</sup>/g;
  - 5 c) ein Porenvolumen von 0,7-5 ml/g, vorzugsweise  
1-3 ml/g; und
  - d) einen Porendurchmesser von 10-50 nm, vorzugs-  
weise ca. 20 nm;
- aufweist.
- 10 5. Massen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,  
daß der Füllstoff silanisiert ist.
  - 6. Massen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,  
daß der Füllstoff aus SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Ca-Silikat,  
vorzugsweise SiO<sub>2</sub>, besteht.
  - 15 7. Massen nach Ansprüchen 4 bis 6, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß sie zusätzlich feindisperse anor-  
ganische Füllstoffe mit einer Teilchengröße unter  
500 nm enthalten.
  - 20 8. Massen nach Ansprüchen 4 bis 7, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß das polymerisierbare Monomer ein  
Gemisch aus mono- und polyfunktionellen Metha-  
crylsäureestern ist.

9. Massen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet,  
daß das polymerisierbare Monomer Bis-GMA enthält.
10. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, insbe-  
sondere Dental-Formkörpern, dadurch gekennzeichnet,  
5 daß man Massen nach Anspruch 4 bis 9 durch Ein-  
wirkung von Licht oder Radikalbildnern polymerisiert.